



Water soluble benzoxanthene dyestuffs for fluorescent inks

Patent number: DE2804530
Publication date: 1979-08-09
Inventor: TROESTER HELMUT DIPL CHEM DR
Applicant: HOECHST AG
Classification:
- **International:** (IPC1-7): C09B57/00
- **european:** C09B57/14; C09D5/22; C09D11/00B
Application number: DE19782804530 19780203
Priority number(s): DE19782804530 19780203

Also published as:

 US4242139 (A1)
 NL7900880 (A)
 JP54114332 (A)
 GB2028359 (A)
 FR2416251 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for DE2804530

Abstract of corresponding document: **US4242139**

Water-soluble dyestuffs of the formula in which Y is oxygen or an imino group, R1 and R2 are hydrogen, halogen or lower alkyl or lower alkoxy, n is 1 to 3 and Z is a cation, are useful for fluorescent inks.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑩ Patentschrift
⑪ DE 2804530 C2

⑥ Int. Cl. 4:
C09D 11/00
C 09 B 57/14

⑫ Aktenzeichen: P 28 04 530.9-43
⑬ Anmeldetag: 3. 2. 78
⑭ Offenlegungstag: 9. 8. 79
⑮ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 30. 4. 86

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦a Patentinhaber:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦b Erfinder:
Tröster, Helmut, Dipl.-Chem. Dr., 6240 Königstein,
DE

⑤b Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-PS 23 15 680
DE-OS 24 41 823

⑤a Verwendung von wasserlöslichen Benzoxanthenfarbstoffen für fluoreszierende Tinten

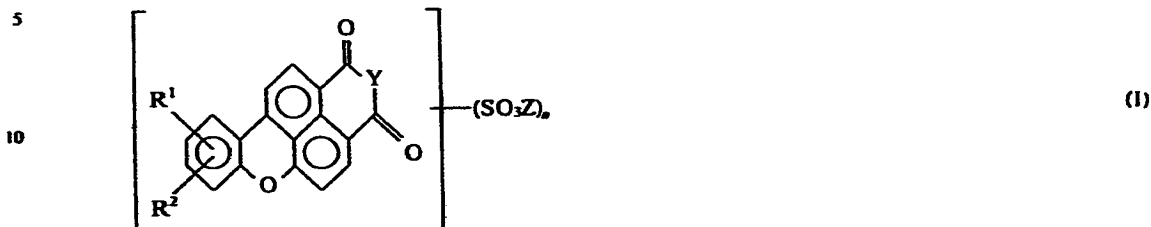
DE 2804530 C2

DE 2804530 C2

28 04 530

Patentansprüche:

1. Verwendung von wasserlöslichen Benzoxanthénfarbstoffen der Formel I



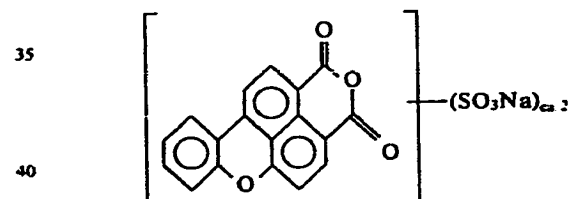
15 in der Y ein Sauerstoffatom oder eine $>\text{N}-\text{R}$ -Gruppe bedeutet, in welcher R für ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder einen carbocyclischen oder heterocyclischen Arylrest, eine gegebenenfalls substituierte Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino- oder Acylaminogruppe steht, R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder eine

20 niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe von 1-5 Kohlenstoffatomen bedeuten, n für eine Zahl von 1-3 steht und Z ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom oder ein Ammoniumkation der Formel II



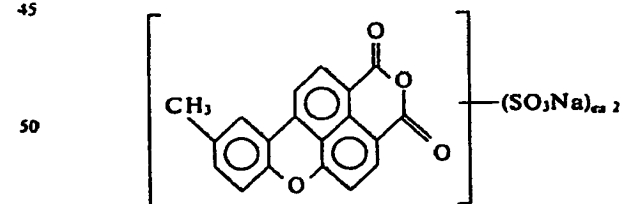
30 bedeutet, in der R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest stehen oder R^3 und R^4 gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bilden können, zur Herstellung von fluoreszierenden Tinten.

2. Verwendung des Benzoxanthénfarbstoffs der Formel



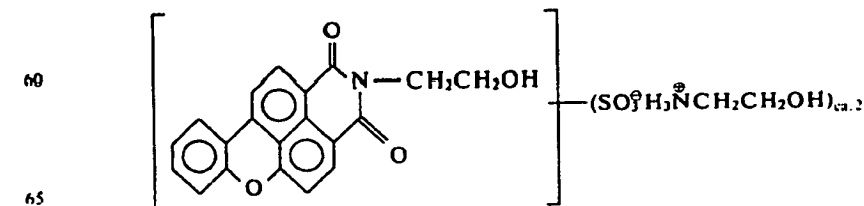
gemäß Anspruch 1.

3. Verwendung des Benzoxanthénfarbstoffs der Formel



55 gemäß Anspruch 1.

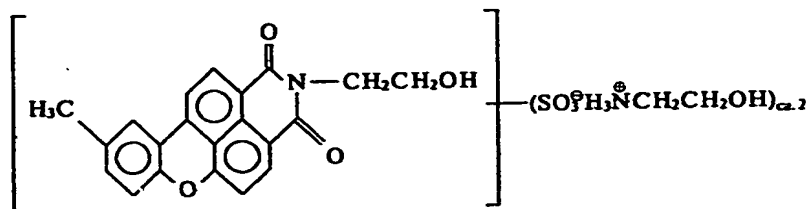
4. Verwendung des Benzoxanthénfarbstoffs der Formel



gemäß Anspruch 1.

28 04 530

5. Verwendung des Benzoxanthenfarbstoffs der Formel

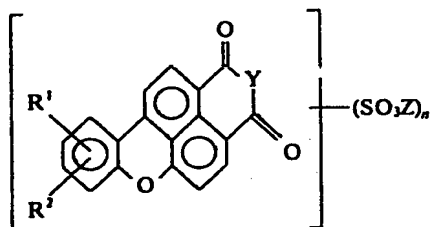


gemäß Anspruch 1.

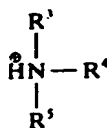
Schreibflüssigkeiten mit einem Gehalt an fluoreszierenden Farbstoffen haben für Markierungszwecke aller Art verbreitet Anwendung gefunden. Gegenüber nicht fluoreszierenden Tinten besitzen sie infolge ihrer hohen Leuchtkraft einen wesentlich besseren Auffälligkeitsgrad. Sie werden deshalb beispielsweise zum Kennzeichnen von wichtigen Schriftstücken verwendet oder um bestimmte Textstellen oder Details in Zeichnungen optisch deutlicher abzuheben.

Die bisher auf diesem Sektor vorgeschlagenen bzw. eingesetzten Fluoreszenzfarbstoffe wie beispielsweise Rhodamin B, C.I. Basic Violet 10 (CI Nr. 45 170), C.I. Acid Yellow 7 (CI Nr. 56 205), Hydroxypyrentrisulfonsäure (Pyranin, C.I. Solvent Green 7, CI Nr. 59 040) oder CI Basic Yellow 40 haben zwar z.T. eine gute Fluoreszenzintensität. Nachteilig macht sich jedoch ihre schlechte Lichtechtheit bemerkbar. So geht bei gelben Signiertinten die Leuchtkraft der damit erzeugten Farbmarkierungen oft schon nach kurzer Tageslichteinwirkung von wenigen Tagen durch Verbräunen oder Ausbleichen verloren. Um diesem Mangel zu begegnen wurde in der DE-OS 24 41 823 vorgeschlagen, solchen Tagesleuchtfarben, insbesondere auf der Basis von Hydroxypyrentrisulfonsäure, deren Verwendung in Markierungsflüssigkeiten bereits in der DE-PS 23 15 680 beschrieben ist, reduzierend wirkende Stoffe zuzusetzen. Diese zusätzliche Maßnahme führt jedoch zu keiner durchgreifenden Verbesserung der Lichtechtheit, da die stabilisierende Wirkung des zugesetzten Reduktionsmittels durch Luftoxidation wieder verloren geht.

Es wurde nun gefunden, daß sich wasserlösliche Benzoxanthenfarbstoffe der allgemeinen Formel I



in der Y ein Sauerstoffatom oder eine N-R-Gruppe bedeutet, in welcher R für ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder carbocyclischen oder heterocyclischen Arylrest, eine gegebenenfalls substituierte Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino- oder Acylaminogruppe steht, R¹ und R² gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoff- oder Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom, oder eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe von 1-5 Kohlenstoffatomen bedeuten, n für eine Zahl von 1-3 steht und Z ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom oder ein Ammoniumkation der Formel II



bedeutet, in der R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest stehen oder R¹ und R² gemeinsam mit dem N-Atom einen heterocyclischen Ring, wie beispielsweise einen Morpholin-, Piperidin- oder Piperazinring bilden können, sehr gut als wasserlösliche gelbe Fluoreszenzfarbstoffe für Signiertinten eignen. Sofern R substituierte Gruppen bedeutet, kommen hierfür die Fluoreszenz nicht beeinträchtigende Reste in Betracht, wie Hydroxy-, niedere Alkyl-, niedere Alkoxy-, Carboxy- oder Sulfogruppen, wobei die Reste ihrerseits weitere Substituenten tragen können, beispielsweise eine durch eine weitere Alkoxygruppe substituierte Alkoxygruppe. »Acyl« bedeutet vorzugsweise niederes Alkanoyl oder Benzoyl; »Aryl« vorzugsweise Phenol, »Cycloalkyl« vorzugsweise Cyclohexyl und von den aliphatischen Resten sind solche mit bis zu 5 C-Atomen bevorzugt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Farbstoffe sind den bisher für diesen Zweck verwendeten gelben Fluoreszenzfarbstoffen in der Lichtechtheit überlegen. Außerdem besitzen sie gegenüber den in der oben genannten DE-OS bzw. DE-PS beschriebenen Markierungsflüssigkeiten, bei denen zur Erzielung des

28 04 530

gewünschten Fluoreszenzfarbtones eine alkalische Einstellung des pH ($>8,5$) erforderlich ist, den Vorteil, daß sie ohne Zusatzstoffe eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Farbstoffsulfonsäuren und ihre Alkalisalze sind in den DE-PS 20 17 764 und 21 50 879 beschrieben. Die Ammoniumsalze können in bekannter Weise durch Neutralisieren der Farbstoffsulfonsäuren mit äquivalenten Mengen des entsprechenden Amins in Wasser oder inerten organischen Lösemitteln wie Alkoholen und übliche Isolierung des Farbsalzes durch Filtration oder destillative Entfernung des Löse- oder Verdünnungsmittels erhalten werden.

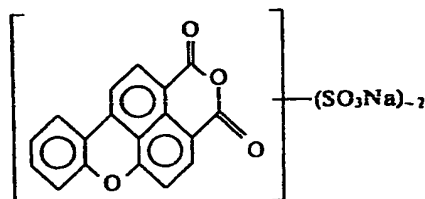
In den folgenden Beispielen sind zur Erläuterung einige Farbstoffzubereitungen mit erfindungsgemäß zu verwendenden Farbstoffen angegeben.

Beispiele

Beispiel 1:

Lösung von

1,5 g des Farbstoffs der Formel



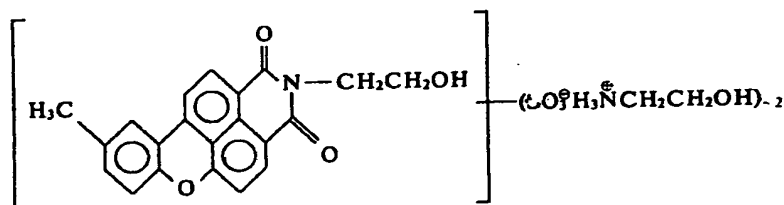
in

20 g Diethylenglykol und
78,5 g Wasser.

Beispiel 2:

Lösung von

2,0 g des Farbstoffs der Formel



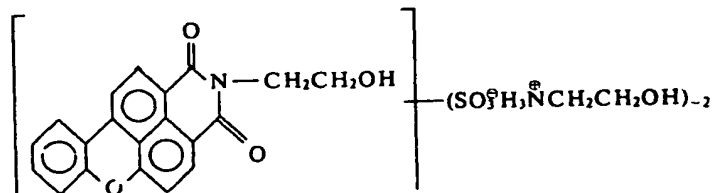
in

15 g Glykol
0,5 g Nonylphenol, mit 23 Mol Ethylenoxid oxethyliert, und
82,5 g Wasser.

Beispiel 3:

Lösung von

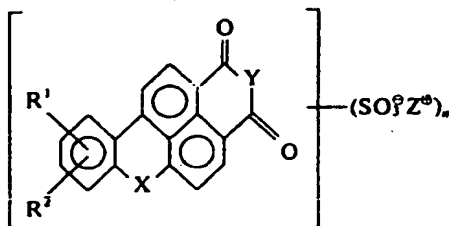
2,0 g des Farbstoffs der Formel

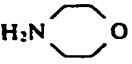

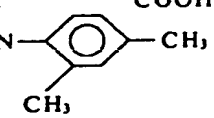
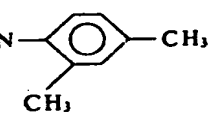
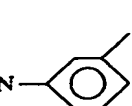
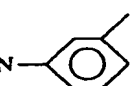


28 04 530

70 g Wasser,
 27 g Diethylenglykol,
 0,8 g Polyvinylpyrrolidon und
 0,2 g Nonylphenol, mit 6 Mol Ethylenoxid oxethyliert.

In der folgenden Tabelle sind einige weitere erfindungsgemäß verwendbare Farbstoffe aufgeführt, deren entsprechend den vorstehenden Beispielen hergestellte wäßrige Zubereitungen brillante grünstichig- bis rotstichig-gelbe Farbmarkierungen mit guter Lichtechtheit ergeben.



Beisp.	n	X	R ¹	R ²	Y	Z
4	~2	O	H	H	>O	H ₂ N 
5	~2	O	H	H	>O	HN(C ₂ H ₅) ₂
6	~2	O	H	H	>N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H
7	~2	O	10-CH ₃	9-CH ₃	>N- 	H
8	~1,2	O	H	9-CH ₃	>N- 	Na
9	~2	O	H	H	>NCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	K
10	~2	O	10-OCH ₃	H	>N- 	Na
11	~2	O	H	H	>N-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅	H ₃ N(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅
12	~1,5	O	H	9-Cl	>N-CH ₃	H ₃ NCH ₂ CH ₂ OH
13	~2	O	10-Br	H	>N-(CH ₂) ₂ OCH ₃	H ₃ N(CH ₂) ₂ OCH ₃
14	~2	O	10-Cl	9-CH ₃	>NCH ₂ CH ₂ OH	Na
15	~2	O	H	H	>N(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₂) ₂ OCH ₃	H ₃ N(CH ₂) ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂ OCH ₃
16	~2	O	10-CH ₃	H	>NCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H ₃ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH
17	~2	O	H	H	>N- 	Na
18	~2	O	H	H	>N- 	H ₃ NCH ₂ CH ₂ OH

4910 HIGGINS WAY 15104

THIS PAGE BLANK (USPTO)